



フッ素化・脱フッ素化を経由して窒素種・構造欠陥の導入を制御した単層カーボンナノチューブの酸素還元反応触媒活性と電子物性の相関

著者	横山 幸司
号	63
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	学術（環）第270号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00127701

	よこやま こうじ
氏 名	横 山 幸 司
授 与 学 位	博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第270号
学 位 授 与 年 月 日	平成 31 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 先進社会環境学専攻
学 位 論 文 題 目	フッ素化・脱フッ素化を経由して窒素種・構造欠陥の導入を制御した単層カーボンナノチューブの酸素還元反応触媒活性と電子物性の相関
指 導 教 員	東北大学教授 田路 和幸
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 川田 達也 東北大学准教授 伊藤 隆 東北大学准教授 佐藤 義倫 (学際科学フロンティア研究所)

論 文 内 容 要 旨

固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell: PEFC) は水素を燃料として電力変換を行う発電デバイスであり、小型・軽量化が可能、低温動作、短時間起動といった特長を持つことから燃料電池自動車や家庭用燃料電池などの民生用途への応用が期待されている。PEFC の発電性能は律速段階であるカソードの酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) に左右される。現在は白金系触媒が最も優れた ORR 触媒活性を示すことから広く用いられているが、コストや性能寿命といった実用上の課題を抱えており、将来的な普及拡大と持続可能性の観点から白金代替 ORR 触媒材料の研究開発が進められている。近年、白金系触媒に代わる低コストかつ長寿命の新たな ORR 触媒材料として窒素含有炭素ナノ材料が注目されている。しかし、固体高分子形燃料電池の実動作環境を模擬した酸性電解液中では、窒素含有炭素ナノ ORR 触媒材料の触媒活性は実用化レベルで白金代替可能な域に達しておらず、さらなる ORR 触媒活性の向上が求められている。窒素含有炭素ナノ触媒材料の ORR 触媒活性を最大限発揮するためには、触媒活性が「どのような構造因子によって」、「どのようなメカニズムで」発現しているかを実験的に理解し、それらの実験的知見に根差した最適構造設計を行うことが不可欠である。しかし、現状の窒素含有炭素ナノ触媒材料では、基本炭素骨格構造の非統一性や触媒活性発現に寄与するとされている複数の窒素種・構造欠陥の混在により触媒活性発現因子の明確な分離・評価が困難であり、触媒活性発現因子の実験的な特定には至っていない。また、触媒活性発現機構に関しては、触媒活性の起源を窒素種・構造欠陥の導入に伴う炭素ナノ材料の電子物性変化に求める理論報告が多数存在するものの、炭素ナノ材料の電子物性を実動作環境で再現性良く、かつ高精度に追跡評価することは現状の技術では困難であり、実験的アプローチに基づく機構解明も進んでいない。実験的アプローチによって触媒活性発現因子を分離・特定するとともに触媒活性発現機構を理解し、それらに根差した最適構造設計指針を得ることができれば、最適構造設計指針を忠実に反映した材料合成法の構築により高

効率 ORR 触媒活性を持つ窒素含有炭素ナノ触媒材料の創製が可能となる。そこで本研究では、「触媒活性発現因子・発現機構の実験的理解に基づいた最適構造設計指針の明確化」と「最適構造設計指針に基づいた高効率窒素含有炭素ナノ ORR 触媒材料の創製」の2点を研究目的とした。本研究では、触媒活性発現因子の実験的特定の第1段階として、実験的には困難とされてきた「骨格構造の規格化されたモデル炭素ナノ材料への単一構造因子の導入制御」に取り組んだ。また、理論的に予想されている電子物性変化を仲立ちとした触媒活性発現機構の実験的解明に向け、前例のない「実動作環境での簡便な炭素ナノ材料の電子物性評価法の構築」に取り組み、単一構造因子を導入制御したモデル炭素ナノ触媒材料の ORR 触媒活性と電子物性を相関づけながら評価した。これらの取り組みにより「構造因子」－「電子物性」－「触媒活性」の相関性を実験的に明らかにすることにより、「明確な最適構造設計指針の提案とそれを踏まえた高効率窒素含有炭素ナノ ORR 触媒材料の創製」に取り組んだ。

第2章では、触媒活性発現因子の実験的特定の第1段階である「骨格構造の規格化されたモデル炭素ナノ材料への単一構造因子の導入制御法の確立」に取り組んだ。筆者の所属研究室では、フッ素化・脱フッ素化という化学的プロセスを経由することで炭素ナノ材料の骨格表面（グラフィン界面）を効果的にアクティブ化する技術を確立し、それらをグラフィン界面融合の架橋形成や種々の官能基修飾の起点形成に利用してきた。筆者は、大きな曲率と高い結晶性を兼ね備えたモデル炭素ナノ材料としての単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube: SWCNT）骨格への各構造因子の導入起点形成にこのフッ素化・脱フッ素化プロセスを応用・展開する新たな試みにより、窒素種や構造欠陥の単一導入制御が可能になると着想した。まず、ラジカル状フッ素化剤を用いた異なる処理温度・時間での高結晶 SWCNT 試料のフッ素化処理によりフッ素基導入量やフッ素基導入形態の制御を達成した。得られた各フッ素化 SWCNT 試料を複数の異なる窒素源の存在下で適切な温度まで加熱して脱フッ素化を生じさせることで、骨格置換反応によりグラファイト型窒素種のみ、あるいはピリジン型窒素種のみを高結晶 SWCNT 骨格に支配的に、かつ異なる濃度で制御導入できることを見出した。また、窒素源非存在の反応雰囲気で適切な温度に加熱して脱フッ素化を生じさせることで、高結晶 SWCNT 試料に構造欠陥のみを支配的に、かつ異なる密度で制御導入できることを見出した（図1）。

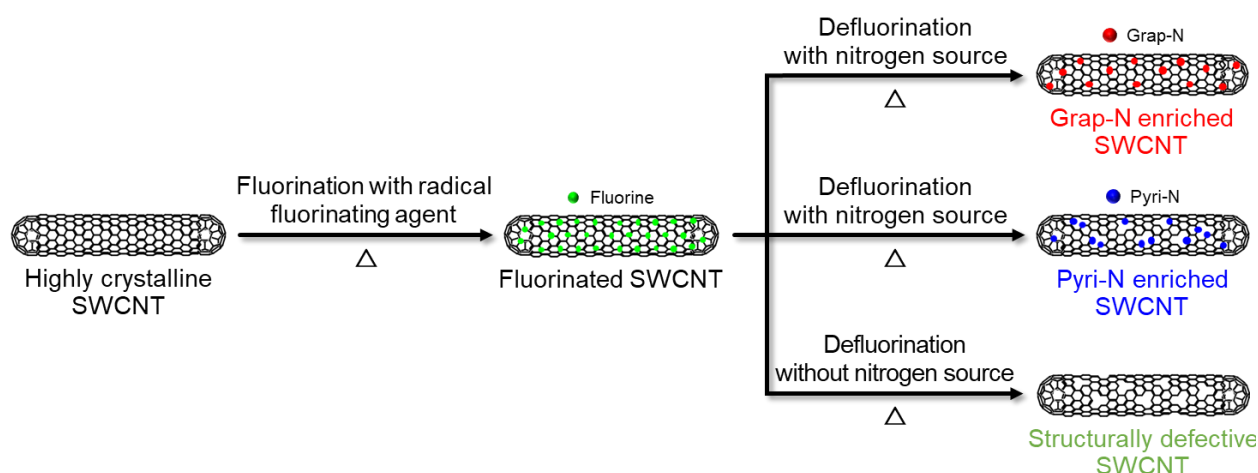


図1 フッ素化・脱フッ素化プロセスを経由した SWCNT への窒素種・構造欠陥の単一導入制御。

第 3 章では、触媒活性発現機構の解明に向けた実験的アプローチとして、「窒素種・構造欠陥を単一制御導入したモデル炭素ナノ触媒材料の電子物性変化の実動作環境での評価法の確立」に取り組んだ。筆者は酸性電解液中で窒素含有炭素ナノ ORR 触媒材料の触媒活性を精確に再現性良く評価するための電気化学測定系の構築および触媒電極作製法の確立に取り組んできた。この過程で、電気化学測定に際して実測される種々の電気化学的応答値に ORR 触媒活性との相関性を見出し、これらの電気化学的応答値をもとに触媒活性発現の起源となる電子物性変化を実験的に可視化する手法を着想した。第 2 章で得られた単一の構造因子のみを持つ種々の SWCNT 試料を用いて触媒電極を作製し、酸性電解液中での ORR 触媒活性評価を実施した。その結果、触媒試料の導入構造因子の種類によって ORR 触媒活性が異なることを初めて明確に見出した。同時に、触媒活性評価と同一の系で種々の電気化学的応答値を実測し、この応答値も導入構造因子の種類によって異なる傾向を示すことを確認した。各電気化学的応答値の起源を化学平衡論や電子状態理論の観点から多角的に考察することにより、それらの応答値が触媒電極内の電子準位、微視的な酸素吸着能、そして電子供与を伴う還元能などの ORR 触媒活性に直結する電子物性を反映していることを示した。本研究において確立した各電気化学的応答値に基づく実動作環境での電子物性評価法を適用することで、SWCNT 骨格に導入された各構造因子がどのような電子物性変化を生じ、ORR 触媒活性を発現させるかを実験的に明らかにした。これにより、これまで実験的には明確にされていなかった「構造因子」－「電子物性」－「触媒活性」の相関性を見出し、新たな触媒活性発現機構を提唱した。この触媒活性発現機構を踏まえ、構造因子の明確な最適構造設計指針を提案した。

第 4 章では、モデル炭素ナノ材料に SWCNT を、また窒素種・構造欠陥導入制御法としてフッ素化・脱フッ素化プロセスを経由する骨格置換反応を引き続き用い、最適構造設計指針を忠実に反映した材料合成法の再構築による高効率窒素含有炭素ナノ ORR 触媒材料の創製に取り組んだ。高効率触媒活性発現に寄与する各構造因子を望み通りに導入するため、分子状フッ素化剤であるフッ素ガスを用いたフッ素化処理を採用し、SWCNT 試料のフッ素化状態を最適制御した。得られたフッ素化 SWCNT 試料の脱フッ素化を伴う窒素導入処理と不活性ガス雰囲気での高温アニール処理を融合させた新たな反応プロセスの開拓により、最適構造設計指針を最も忠実に反映した SWCNT 試料を合成した。当該試料の触媒電極を用いた ORR 触媒活性評価では、オンセット電位: +0.65 V vs. Ag/AgCl、半波電位電流密度: -2.80 mA cm^{-2} 、および反応電子数: 4.00 が得られ、当該試料が酸性電解液中での現状最高値に匹敵する ORR 触媒活性を持つことを示した (図 2 (a))。また、当該試料の触媒電極が示す電気化学的応答値から、当該試料では最適構造設計により高効率 ORR 触媒活性発現において好ましい電子物性変化が誘引されていることを明らかにし、電子物性変化の観点からも本研究で提案した最適構造設計指針の妥当性を実証した。さらに、当該試料の酸性電解液中での耐久性を電位サイクル印加により Pt-C 触媒と比較しながら評価したところ、Pt-C 触媒の ORR 電流出力は 11,000 サイクル後には 67%まで低下したが、当該試料では 89%を維持しており、高い耐久性を示した (図 2 (b))。これにより、本研究で提案した最適構造設計指針に基づく材料合成によって、高効率 ORR 触媒活性と高い耐久性を兼ね備えた窒素含有炭素ナノ触媒材料の創製を実現した。

総括すると本研究では、**SWCNT** をモデル材料に用い、フッ素化・脱フッ素化という新規プロセスを経由することで窒素種・構造欠陥を単一導入制御した試料を合成することに成功した。得られた各試料の **ORR** 触媒活性評価により構造因子と **ORR** 触媒活性の相関性を評価するとともに、電気化学的応答値に基づいて電気化学的に実動作環境での電子物性を評価する手法を提案し、各構造因子と電子物性変化、電子物性変化と触媒活性の相関性を実験的に解明した。さらに、それらを踏まえて提案した最適構造設計指針を忠実に反映した材料合成法の構築により高効率窒素含有炭素ナノ **ORR** 触媒材料の創製を実現した。本研究で得られた知見は、メタルフリー炭素ナノ触媒材料の触媒活性の起源の探求や触媒活性発現機構解明の一助となるものと期待される。

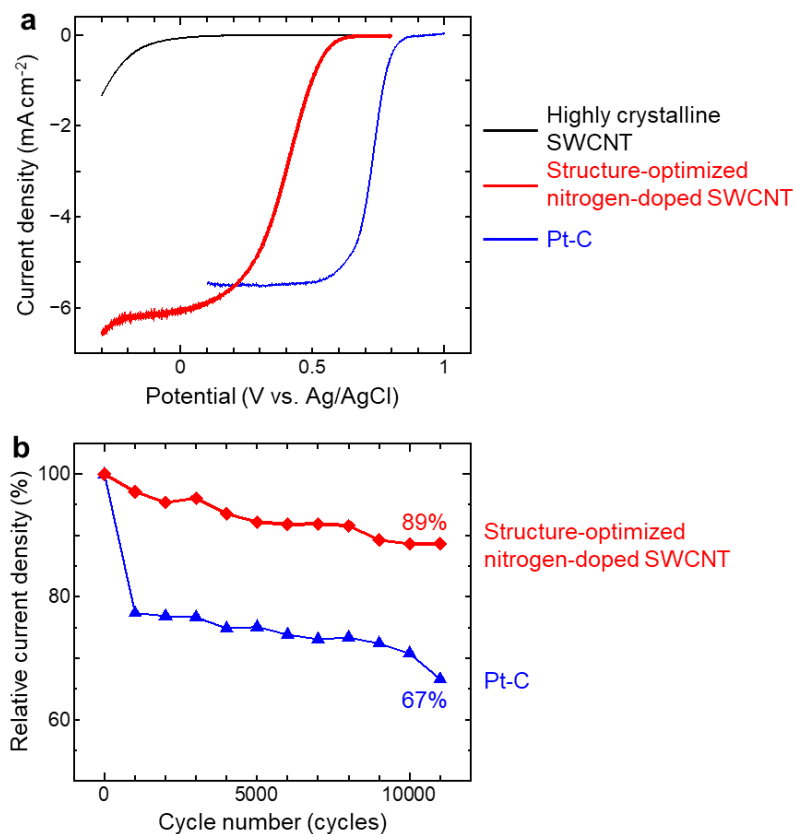


図 2 (a) 高結晶 SWCNT 試料（黒）、最適構造設計指針を反映した窒素含有 SWCNT 試料（赤）および Pt-C 触媒（青）の LSV 曲線. (b) 最適構造設計指針を反映した窒素含有 SWCNT 試料（赤）および Pt-C 触媒（青）の ORR 電流密度減少率.

論文審査結果の要旨及びその担当者

論文提出者氏名	横山 幸司
論文題目	フッ素化・脱フッ素化を経由して窒素種・構造欠陥の導入を制御した単層カーボンナノチューブの酸素還元反応触媒活性と電子物性の相関
論文審査担当者	主査 教授 田路 和幸 教授 川田 達也 准教授 佐藤 義倫 准教授 伊藤 隆 (学際科学フロンティア研究所)
<p>論文審査結果の要旨</p> <p>本論文は、固体高分子形燃料電池の空気極における低コストかつ長寿命の新たな酸素還元反応（oxygen reduction reaction: ORR）触媒材料として注目されている「窒素含有炭素ナノ材料」の高効率触媒活性のための最適骨格構造設計を目的としており、実験的な触媒活性発現因子の特定や触媒活性発現機構の解明を目指して行ったものである。この目的を達成するために、論文提出者の横山幸司氏は、①「高結晶性単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube: SWCNT）」をモデル炭素ナノ材料に用いたフッ素化・脱フッ素化を経由する窒素種・構造欠陥の単一制御導入法の確立、②各試料の ORR 触媒活性と電気化学的電子物性における関連性の探索、③得られた関連性に基づいた高効率 ORR 触媒活性を持つ窒素含有炭素ナノ触媒材料の合成、に関する一連の研究を試みた。論文は 5 章で構成されており、第 1 章は本研究の背景と意義を示し、第 2 章から第 4 章では本研究で得られた知見を詳細に述べ、第 5 章で本論文の研究を総括している。</p> <p>第 2 章では、ラジカル状フッ素化剤を用いた異なる処理温度・時間での高結晶 SWCNT 試料のフッ素化処理により、フッ素基導入量やフッ素基導入形態の制御を達成した。得られた各フッ素化 SWCNT 試料を複数の異なる窒素源の存在下で適切な温度まで加熱して脱フッ素化を生じさせることで、骨格置換反応によりグラファイト型窒素種のみ、あるいはピリジン型窒素種のみを高結晶性 SWCNT 骨格に支配的に、かつ異なる濃度で制御導入できることを見出した。また、窒素源非存在の反応雰囲気適切な温度に加熱して脱フッ素化させることで、高結晶 SWCNT に構造欠陥のみを異なる密度で制御導入できることを見出した。</p> <p>第 3 章では、「窒素種・構造欠陥を単一制御導入したモデル炭素ナノ触媒材料の電子物性変化の実動作環境での評価法の確立」に取り組んだ。第 2 章で得られた単一の構造因子のみを持つ種々の SWCNT を用いて触媒電極を作製し、酸性電解液中での ORR 触媒活性評価を実施した結果、触媒試料の導入構造因子の種類によって ORR 触媒活性が異なることを初めて明確に見出した。同時に、触媒活性評価と同一の系で種々の電気化学的応答値を実測し、この応答値も導入構造因子の種類によって異なる傾向を示すことも確認した。各電気化学的応答値の起源を化学平衡論や電子状態理論の観点から多角的に考察することにより、それらの応答値が触媒電極内の電子準位、微視的な酸素吸着能、そして電子供与を伴う還元能などの ORR 触媒活性に直結する電子物性を反映していることを示した。これにより、これまで実験的には明確にされていなかった「構造因子－電子物性－触媒活性」の相関性を見出し、新たな触媒活性発現機構を提唱した。この触媒活性発現機構を踏まえ、構造因子の明確な最適構造設計指針を提案した。</p> <p>第 4 章では、最適構造設計指針を忠実に反映した窒素含有 SWCNT の創製に取り組んだ。高効率 ORR 触媒活性発現に寄与する各構造因子は分子状フッ素ガスによるフッ素化度合いによって最適制御を行った。得られたフッ素化 SWCNT の脱フッ素化を伴う窒素導入処理と不活性ガス雰囲気での高温アニール処理を組み合わせた反応プロセスにより、最適構造設計指針を最も忠実に反映した SWCNT を合成した。得られた試料の ORR 触媒活性は、オンセット電位: +0.65 V vs. Ag/AgCl、半波電位電流密度: -2.80 mA/cm²、反応電子数: 4.00、および高い耐久性（電位サイクル印加試験：11,000 サイクル後で ORR 電流出力 89%を維持）であり、酸性電解液中での現状最高値の ORR 触媒活性能かつ高い耐久性を持つことが明らかとなった。また、最適構造設計によって、高効率触媒電極の電気化学的応答値は高効率 ORR 触媒活性を発現するための電子物性へ変調されており、提案した最適構造設計指針の妥当性を実証した。</p> <p>以上より、本研究で得られた知見は、ナノチューブ、グラフェン、その他の様々な骨格を持つ炭素ナノ材料に対する高効率な ORR 触媒活性をデザインするための触媒設計指針となるものであり、白金フリーあるいは金属フリーな高効率 ORR 触媒実用化への道を先駆けるものである。</p> <p>よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。</p>	